Molare dielektrische Verluste und Ordnungszustand von Molekülen in Flüssigkeiten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Martin Luther-Universität

Halle – Wittenberg

von

Egon Nordt

aus Kiel

Halle/Saale, 1938

Druck von Frommhold & Wendler, Leipzig

D. R. G. M.

1. Berichterstatter Prof. Dr. L. Wolf

2. Berichterstatter Prof. Dr. W. Kast

Tag der mündlichen Prüfung 29.Juni 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde in Würzburg auf Anregung von Herrn Prof. Dr. K.L. Wolf begonnen, in Halle fortgesetzt und beendet. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K.L.Wolf spreche ich meinen besonderen Dank aus für das große Interesse, das er mir stets entgegenbrachte. Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln zum Bau der Apparatur.

Inhaltsübersicht

A. Einleitung
B. Experimenteller Teil
I. Dielektrische Verluste
a) Allgemeine Grundlagen
b) Versuchsanordnung und -beschreibung
II. Molpolarisationsmessungen
III. Bestimmung des mittleren Assoziationsfaktors
IV. Reinigung der Substanzen
V. Meßergebnisse
C. Auswertung der Meßergebnisse

A. Einleitung.

Als "dielektrischen Verlust" bezeichnet man die durch Anlegen eines hochfrequenten Feldes an einen Kondensator hervorgerufene Erwärmung. Diese kann in zwei Anteile zerlegt werden, einmal in die durch den Transport von Ionen auftretende Reibungswärme (Joulesche Wärme) und zweitens in einen Anteil, der hervorgerufen wird durch die bei der Ausrichtung permanenter Dipole auftretende Reibungswärme. Je nach Art des Dielektrikums, ob Leiter, Halbleiter oder Nichtleiter tritt bald der eine, bald der andere Effekt in den Vordergrund. Bei schlechtleitenden organischen Flüssigkeiten sind die Verluste ausschließlich oder doch zum überwiegenden Teil auf Dipolverluste zurückzuführen. Da unpolare Stoffe keinen oder doch nur einen sehr geringen Bruchteil zu diesen Verlusten beitragen,[1] besteht hier die Möglichkeit, (wie bei der Molpolarisation) aus dem Verhalten polarer Stoffe in Mischungen mit unpolaren Flüssigkeiten im hochfrequenten Wechselfeld Rückschlüsse auf den molekularen Ordnungszustand zu ziehen. Kann man umgekehrt diesen als bekannt voraussetzen, so muß es mit Hilfe solcher Messungen möglich sein, Grundsätzliches über das Wesen der dielektrischen Verluste zu erfahren.

Die bisher bekannten Messungen dielektrischer Verluste lassen sich jedoch in dieser Richtung kaum auswerten, da sie in Hinblick auf ganz besondere Probleme ausgeführt worden sind. So haben Debye und Mitarbeiter[2] Verlustmessungen an Alkoholen und Ketonen in unpolaren Lösungsmittelflüssigkeiten bei sehr kleinen Konzentrationen durchgeführt mit dem Ziel, Relaxationszeiten, die sonst wegen der hohen Frequenz vor allem in verdünnten Lösungen nur sehr schwer direkt zu messen sind, durch Extrapolation der gemessenen dielektrischen Verluste auf unendliche Verdünnung unter Verwendung einer von Debye angegebenen Beziehung zu berechnen. Auf der anderen Seite haben in neuester Zeit P.Wulff u. Mitarbeiter[3] mit Hilfe einer indirekten Methode dielektrische Ver-

---

1) Nach den bisherigen Messungen sind die unpolaren Lösungsmittelflüssigkeiten als verlustfrei anzusehen. Doch glauben in allerneuester Zeit P.Wulff u.Mitarbeiter (ZS.f.phys.Chemie 39, 290 1938) geringfügige Verluste auch bei Benzol noch feststellen zu können.

2) W.Holzmüller Phys.ZS.38,574,1937,dortselbst weitere Literatur.

3) P.Wulff u.Mitarbeiter l.c.Die vorliegenden dielektrischen Messungen wurden im S.S.1937 begonnen und waren, als die im Text erwähnten Messungen von P.Wulff bekannt wurden, bereits abgeschlossen.

luste bestimmt und den sog. "Verlustfaktor" diskutiert, eine Größe, welche in der Hochfrequenz- und Wechselstromtechnik zur Charakterisierung der Güte eines Isolierstoffes häufig verwendet wird. Sie steht mit den Verlusten in enger Beziehung und kann wie die Dielektrizitätskonstante oder die spez. Leitfähigkeit als Materialkonstante angesehen werden.

Hiermit sind jedoch, genau wie bei der Dielektrizitätskon - stanten und der spez. Leitfähigkeit noch keine Aussagen über das Wesen der dielektrischen Verluste, d.h. ihre Zurückführung auf molekulare Größen, Gestalt, Form und Kräfte der Moleküle des Dielektrikums, zu erhalten. Die vorliegende Arbeit stellt demgegenüber den Versuch dar, die Grundlagen für eine solche molekular - theoretische Betrachtungsweise zu schaffen. Zu diesem Zwecke bedürfen die Verlustmessungen sowohl nach der theoretischen wie auch nach der meßtechnischen Seite hin einer Erweiterung, wie sie etwa für die Dielektrizitätskonstante durch die Einführung der Molpolarisation, für die spez. Leitfähigkeit durch Einführung der molaren Leitfähigkeit gegeben worden sind. Erst durch Einführung eines "molaren Verlustes", bei dem immer die Wirkung der gleichen Anzahl Moleküle miteinander verglichen wird,wird es möglich sein, den Einfluß von Molekülgröße und Gestalt, von Dipolmoment und Assoziation auf die dielektrischen Verluste zu erfassen. An dem speziellen Beispiel homologer und verzweigter Alkohole in unpolaren Lösungsmitteln, deren Ordnungszustand durch die verschiedensten Messungen weitgehend geklärt ist,[1] sollen die günstigsten Ansatzpunkte für eine molekulartheoretische Betrachtung herausgesucht werden. Wenn also die Arbeiten von Debye u. Mitarbeitern im wesentlichen auf die Beantwortung der Frage nach den Relaxationszeiten hinzielten und wenn die Arbeiten von P.Wulff u.Mitarbeitern Material liefern zur Beurteilung der Güte eines Isolierstoffes, so ist das Hauptziel der vorliegenden Arbeit, einen Weg aufzuzeigen, wie man verfahren muß, wenn Stoffe mit ganz bestimmten Verlusten hergestellt werden sollen. Die Messungen, über die im folgenden berichtet wird, stehen somit am Anfang einer neuen Untersuchungsreihe und besitzen demgemäß den Charakter einer ersten Mitteilung auf diesem Wege molekulartheoretischer Betrachtung dielektrischer Verluste. Sie führten zur Entwicklung eines neuen Meßverfahrens und werden ergänzt durch Messungen der

---

1) K.L. Wolf, Transactions of the Faraday Society, Nr.189, Vol.33, Teil I, Januar 1937. K.L.Wolf, H.Frahm und H.Harms ZS.f.phys. Chemie (B) 36,237, 1937, sowie für weitere Einzelheiten die Dissertationen von H.Harms,H.Frahm u.E.Steurer, Würzburg 1937, H.Behrens, Halle 1938.

Molpolarisation und des mittleren Assoziationsgrades.

B. Experimenteller Teil.

I. Dielektrische Verluste.

a) Allgemeine Grundlagen.

Im Laufe der Untersuchungen über dielektrische Verluste in hochfrequenten Feldern sind hauptsächlich zwei verschiedenartige Methoden entwickelt worden, eine direkte und eine indirekte. Bei der d i r e k t e n Methode werden die Verluste entweder kalorimetrisch[1] oder mit Hilfe eines Dilatometers[2] bestimmt. Zu diesem Zwecke wird der Kondensator in ein Dilatometer eingebaut und die darin entwickelte Wärme durch die Ausdehnung der Flüssigkeit in der Kapillare gemessen. Letztere Methode wird gern dort angewendet, wo es um die Bestimmung der Verluste in stark verdünnten Lösungen geht. Die entwickelten Wärmemengen liegen dann meistens in der Größenordnung von ca. 10^{-3} cal/sec. Bei beiden Methoden muß natürlich der Wärmeaustausch mit der Umgebung entsprechend berücksichtigt werden.

Da die dielektrischen Verluste bei schlecht oder gar nicht leitenden organischen Flüssigkeiten nur sehr klein sind, ist man bei diesen Methoden gezwungen, mit hohen Frequenzen (ca. 10^8 Hz) zu arbeiten, da die Verluste mit wachsender Frequenz ansteigen. Ist schon die Erzeugung derart hochfrequenter Schwingungen konstanter Amplitude und Frequenz nicht ganz einfach, so bereitet die erforderliche Messung der am Kondensator anliegenden hochfrequenten Spannung nicht minder große Schwierigkeiten. Da der Spannungsmesser nach Möglichkeit keine Leistung aufnehmen soll, kommen für diesen Zweck fast ausschließlich Röhrenvoltmeter in Frage. Sie erfordern einen sehr sorgfältigen verlustarmen Aufbau (möglichst kurze Leitungen) und müssen außerdem bestimmte Symmetriebedingungen erfüllen, da sonst die zur Erzielung stabiler Verhältnisse unbedingt notwendige Erdung nicht einwandfrei herzustellen ist. Abgesehen von diesen Schwierigkeiten, die sich durch einen geschickten, wenn auch etwas umständlichen Aufbau überwinden

---

1) H.G.Kionka, Dissertation Jena, 1935.
2) Harms, Annalen der Physik (4) 5,565, 1901.
Malsch, Annalen der Physik (5) 12,865, 1932.
Martin, Diss.Leipzig, Phys.Ztschr. 37,665, 1936.
Holzmüller, Phys.Ztschr.38,574, 1937.

lassen, haben diese Methoden den großen Vorteil, daß man die nur sehr kleinen Verluste verdünnter Lösungen (einige Molprozent) noch mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten messen kann.

Bei der i n d i r e k t e n Methode fallen diese Schwierigkeiten fort, weil meistens im Gebiet der Rundfunkwellen gearbeitet werden kann. Sie macht von der Tatsache Gebrauch, daß beim Anlegen einer Wechselspannung an einen Kondensator eine Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung entsteht, die in enger Beziehung zu der Leistungsaufnahme des Kondensators steht.

Es gelten die Gleichungen

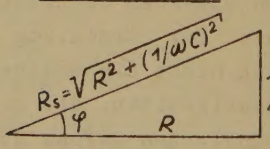
$$E = E_0 \sin \omega t$$
$$J = J_0 \sin (\omega t + \varphi)$$

Der Winkel φ gibt dabei die zwischen Strom und Spannung auftretende Phasenverschiebung an. Für einen verlustfreien Kondensator ist $\varphi = \frac{\pi}{2}$, die aufgenommene Leistung ist 0. Sobald aber Verluste auftreten, wird $\varphi < \frac{\pi}{2}$, d.h. es ist

$$\varphi = \frac{\pi}{2} - \vartheta$$

Der in der Gleichung auftretende Winkel "ϑ" wird als "Verlustwinkel" bezeichnet, der Ausdruck $tg\vartheta$ als "Verlustfaktor". Er ist charakteristisch für die im Kondensator auftretenden Verluste. Da ein Ohmscher Widerstand, der in Serie mit einem verlustfreien Kondensator in denselben Stromkreis eingeschaltet wird, ebenfalls eine Phasenverschiebung hervorruft, die kleiner als $\frac{\pi}{2}$ ist, so kann man sich einen verlustbehafteten Kondensator durch diese Anordnung ersetzt denken. Für diesen "Verlustwiderstand", wie wir ihn bezeichnen wollen, läßt sich mit Hilfe des Vektordiagramms für den Gesamtwiderstand eines aus einem Kondensator und einem in Serie geschalteten Widerstand gebildeten Stromkreises folgende Beziehung unmittelbar (s. Abb. 1) ableiten:

$$tg\vartheta = R \cdot \omega\ C$$



R = Verlustwiderstand
$1/\omega$ C = kap. Widerstand
R_s = Gesamtwiderstand

Abb. 1.

Der Verlustfaktor $tg\vartheta$ steht in einem einfachen Zusammenhang mit der Leistungsaufnahme eines Kondensators in einem Wechselstromkreis. Sind E bzw. I die effektive Spannung bzw. Stromstärke, so beträgt die Leistungsaufnahme

$$N = E \cdot J \cdot \cos\varphi \qquad \text{(cal/sec)}$$

Für kleine Verlustwinkel - $tg\vartheta$ liegt bei den untersuchten Systemen in der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} - kann man

$$\cos\varphi = \sin\vartheta \sim tg\vartheta$$

setzen und erhält

$$N = E \cdot J \cdot R\omega \cdot C$$

Diese Gleichungen lassen sich nun wie folgt umformen. Es ist

$$J = \frac{E}{R_s}$$

$$N = \frac{E^2 \cdot R\omega C}{\sqrt{R^2 + (1/\omega C)^2}} \qquad \frac{E^2 \cdot R\omega C}{1/10\,C\sqrt{(R\omega C)^2 + 1}}$$

Da $R \cdot \omega C$ klein ist (siehe oben), so kann man $(R \cdot \omega C)^2$ gegen 1 vernachlässigen und erhält

$$\underline{\underline{N = E^2\omega^2 C^2 \cdot R}}$$

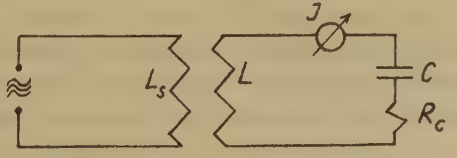
Läßt man E, ω , und C konstant, so ist

$$\underline{N = k \cdot R}$$

Die Verluste sind also dann direkt dem Verlustwiderstand R proportional. Kommt es lediglich auf den Vergleich verschiedener Systeme an, so braucht man den Absolutwert des Proportionalitätsfaktors k nicht zu kennen, sofern nur sämtliche Messungen unter vergleichbaren Bedingungen ausgeführt werden. Auf diese Weise lassen sich Verlustmessungen auf einfache Widerstandsmessungen zurückführen. Andernfalls muß man ω und C mitbestimmen - durch Änderung von C wird in der Regel auch ω geändert - und bezieht dann die Verluste zweckmäßiger Weise auf eine Normalspannung, am einfachsten auf ein Volt.

Auf Grund dieser Überlegungen ist vor allem von Schott, Möller und Rhode[1] folgendes Schema für Verlustmessungen entwickelt worden. (Siehe Abb.2.)

Abb.2.



1) E.Schott, ZS.f.Hochfrequenzt.18,82, 1921.
E.Möller, Archiv f.Elektrotechnik 15,15, 1926.
L.Rhode, ETZ. 54,24,581, 1933.

An eine Senderspule L_s ist ein Resonanzkreis gekoppelt, bestehend aus der Selbstinduktion L (Wechselstromwiderstand R_l), einem Strommesser I (Widerstand R_i) und dem Verlustkondensator C, der durch einen gleich großen verlustfreien Kondensator und den in Serie geschalteten Verlustwiderstand R_c ersetzt gedacht werden kann. Bei Resonanz ist unter der Voraussetzung gleicher induzierter Spannung der Strom I [1] ein Maß für den Gesamtwiderstand, in welchem der Verlustwiderstand R_c enthalten ist. Im Resonanzfalle gilt

$$E = J_1 (R_l + R_i + R_c)$$

Ersetzt man den Verlustkondensator durch einen verlustfreien Kondensator gleicher Größe, so ist

$$E = J_2 (R_l + R_i)$$

da $R_c = 0$ ist. Daraus ergibt sich

$$R_c = \frac{J_2 - J_1}{J_1} (R_l + R_i)$$

Man kann diese Methode noch etwas abändern, indem man R_c nicht aus der Differenz zweier Strom- oder Spannungsmessungen bestimmt, sondern direkt das Ersatzschema verwirklicht, d.h. den Verlustkondensator durch einen verlustfreien Kondensator gleicher Größe ersetzt und so lange einen induktionsfreien Widerstand in Serie schaltet, bis die ursprüngliche Stromstärke wieder erreicht ist. Damit ist durch die Größe dieses Widerstandes der Verlustwiderstand direkt bestimmt. Diese Vergleichsmethode wird in letzter Zeit sehr häufig angewendet.[2] Sie bietet außer dem Vorteil der etwas größeren Genauigkeit die Annehmlichkeit, daß man von Strom- und Spannungsschwankungen weitgehend unabhängig ist, da man durch einfaches Umschalten von einem auf den anderen Kondensator schnell die Gleichheit des Stromes in beiden Fällen prüfen kann.

Die indirekte Methode hat gegenüber den kalorimetrischen Methoden den Vorteil größerer Einfachheit sowohl im Aufbau wie auch in der Handhabung, ist aber wesentlich ungenauer. Dies rührt daher, daß der Verlustwiderstand bei kleinen Verlusten nur etwa 10-15 % des Gesamtwiderstandes ausmacht, dessen Hauptanteil von der Spule herrührt. Da sich dieser aber nur sehr schwer unter einen Wert von einigen Ohm herunter drücken läßt, so muß man bei

---

1) Bei Rhode ist die Strommessung durch eine Spannungsmessung an der konstanten Induktivität L ersetzt.
2) L.Rhode, P.Wulff und H.Schwindt, ZS.f.angew.Ch.49,437, 1936.

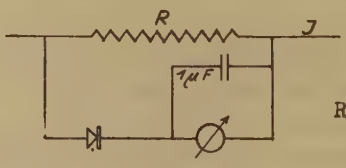
kleinen Verlusten und einer Meßgenauigkeit der Stromstärke von 1 % mit einem Fehler bis zu 33 % rechnen.[1] Für eine genauere Messung so kleiner Verluste ist daher mindestens eine um eine Größenordnung bessere Meßgenauigkeit der Stromstärke notwendig, eine Forderung, die sich nur sehr schwer verwirklichen läßt. Außerdem muß aber auch die induzierte Spannung, von der die Stromstärke abhängt, innerhalb dieser Grenzen konstant sein. Dieser Umstand erfordert einmal eine große Konstant sowohl der Amplitude als auch der Frequenz des Senders, die nicht ganz leicht zu erreichen ist, und andererseits eine eben so große Konstanz der Kopplung zwischen Sender und Meßkreis. Da man zur Vermeidung von Zieherscheinungen ohnehin nur lose koppeln darf, bereitet diese Forderung größte Schwierigkeiten, da unerwünschte Kopplungen (Hand- und Körperkapazitäten) auch bei sorgfältiger Abschirmung und Erdung nur sehr schwer zu vermeiden sind.

E.Offermann[2] hat nun durch künstliche Entdämpfung des Meßkreises versucht, die Meßgenauigkeit zu erhöhen. Der Meßkreis wurde zu diesem Zwecke in den Anodenkreis einer Elektronenröhre eingeschaltet und über das Gitter rückgekoppelt, wobei die Rückkopplung so lose war, daß noch keine Selbsterregung des Kreises eintrat. Bei schrittweiser Vergrößerung der Rückkopplung wurden dann die Resonanzkurven des Kreises aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß zwar durch Einführung der Rückkopplung eine weitgehende Entdämpfung des Meßkreises erreicht werden konnte, die Resonanzkurven jedoch derart spitz wurden, daß sich die Resonanzstromstärken nicht mehr einstellen ließen. Die gesamte Resonanzkurve lag schließlich innerhalb eines Kondensatorgrades. Gleichzeitig machen sich die kapazitiven Störungen infolge der geringen Dämpfung immer stärker bemerkbar. Dieser Versuch wurde daher wieder aufgegeben und auf andere Weise eine Verbesserung der Resonanzmethode versucht. Folgender Gedankengang führte zu einer neuen Methode: Der Hauptnachteil der Resonanzmethode liegt in dem Auftreten unerwünschter, kapazitiver Kopplungen, die nur sehr schwer zu vermeiden sind. Will man hiervon frei werden, so muß man auf die Anwendung gekoppelter Kreise verzichten, d.h. die Schwingungen müssen im Meßkreis selbst erregt werden. Wird der Meßkreis mit Hilfe einer Elektronenröhre zum Schwingen angeregt, so wird sich im Meßkreis ein Strom von solcher Größe einstellen, daß die im Dämpfungswiderstand des Kreises verzehrte Leistung gleich der durch den Anodenstrom dem Kreis zugeführten Leistung ist. Vergrößert man durch Zuschalten eines Widerstandes die Dämpfung, so

1) E. Müller, ZS.f.Hochfrequenzt.43,146, 1934.
2) E. Offermann, ZS.f.Hochfrequenzt. 26,152, 1925.

würde die Stromstärke im Verhältnis der Widerstandszunahme zurückgehen, wenn der Anodenstrom konstant geblieben wäre. Dieser ist aber selber eine Funktion des Schwingungskreisstromes und ändert sich mit ihm im gleichen Sinne, d.h. eine Abnahme des Kreisstromes bedingt auch eine Abnahme des Anodenstromes. Die durch den Rückgang des Anodenstromes verkleinerte Leistung setzt nun ihrerseits erneut den Kreisstrom herab und so setzt sich das Spiel fort, bis ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Änderung des Kreisstromes mit dem Kreiswiderstand ist nun umso größer, je mehr man sich einem besonderem Schwingungszustand nähert, der als "indifferentes Schwingungsgleichgewicht" bezeichnet wird. Man erhält diesen Zustand, wenn man den Arbeitspunkt der Röhre in ein gradliniges Stück der Röhrenkennlinie legt und die Rückkopplung so einstellt, daß sich der Kreis gerade an der Grenze der Selbsterregung befindet. Einer unendlich kleinen Änderung des Kreiswiderstandes entspricht dann theoretisch eine endliche Stromänderung.

Diese Eigenschaften des selbsterregenden Kreises kann man nun nach Offermann auf folgende Weise zu genauen Verlustmessungen ausnutzen: Der zu untersuchende Kondensator wird mit einer Spule zu einem Schwingungskreis vereinigt und mit Hilfe einer Elektronenröhre über das Gitter rückgekoppelt. Die Rückkopplung wird dabei so eingestellt, daß sich der Kreis im indifferenten Schwingungsgleichgewicht oder in seiner unmittelbaren Nähe befindet. Dann wird unter Konstanthaltung der Rückkopplung die Verlustkapazität durch einen verlustfreien Kondensator ersetzt und in den Kapazitätszweig des Kreises soviel Widerstand eingeschaltet, bis der ursprüngliche Schwingungszustand wieder erreicht ist. Als Indikator für den Schwingungszustand dient dabei ein empfindliches Hochfrequenzmeßinstrument, das aus einem Detektor mit einem in Serie geschalteten Galvanometer besteht (siehe Abb.3).



R = Shuntwiderstand

Abb.3.

Dieses Meßinstrument wird in den Kapazitätszweig des Kreises eingeschaltet (um den Anodenstrom vom Instrument fern zu halten). [1]

1) Weitere Einzelheiten siehe E.Offermann l.c.

Dieses neue Vergleichsverfahren hat gegenüber der gewöhnlichen Methode folgende Vorzüge:

1) Große Empfindlichkeit der Methode, d.h. ein scharfes Abgleichen des Widerstandes ohne künstliche Erhöhung der Empfindlichkeit des Meßinstrumentes.
2) Fortfall der kapazitiven Störungen, die eine Verfälschung des Meßresultates verursachen können.

Infolge der großen experimentellen Schwierigkeiten, die die Ermittlung der dielektrischen Verluste nach der kalorimetrischen Methode mit sich bringt, wählten wir für unsere eigenen Messungen, über die im folgenden berichtet wird, die indirekte Methode in ihrer von Offermann verbesserten Form. Nach eingehenden Versuchen mit dieser Methode konnten wir noch folgende Vereinfachungen und Verbesserungen anbringen:

Es stellte sich heraus, daß nicht nur der Kreisschwingungsstrom eine Funktion des Dämpfungswiderstandes ist, sondern auch der Schwingungseinsatz selbst; je größer die Dämpfung im Meßkreis ist, desto stärker muß auch die Kopplung zwischen Rückkopplungsspule und Schwingkreisspule sein. Da die Stärke der Kopplung gegeben ist durch die Entfernung zwischen Rückkopplungsspule und Schwingkreisspule, so ist also damit diese Entfernung auch ein Maß für den Dämpfungswiderstand, wenn man z.B. immer den Punkt aussucht, bei dem die Schwingungen gerade ein- oder aussetzen.[1] Es liegt daher der Gedanke nahe, eine Art Eichung vorzunehmen derart, daß man hinter einen verlustfreien Kondensator eine Reihe bekannter Widerstände einschaltet und immer den Punkt aufsucht, wo die Schwingungen gerade aussetzen. Bestimmt man auf irgend eine Weise, etwa mit Hilfe einer Mikrometerschraube, die Entfernung beider Spulen und trägt die Widerstände als Funktion des Abstandes auf, bei dem die Schwingungen gerade aussetzen, so müßte man aus dieser Kurve jeden unbekannten Dämpfungswiderstand ermitteln können. Der Versuch, eine solche Eichkurve aufzustellen, scheiterte aber daran, daß es nicht gelang, die Bewegung der Rückkopplungsspule so auszuführen, daß sie sich genau zentrisch auf die Schwingkreisspule zu bewegt.

Da nämlich bei der Empfindlichkeit der Methode schon geringfügige seitliche Schwankungen, ein scheinbares "Streuen" der Meßpunkte verursachen, ist eine glatte Eichkurve nicht zu erhalten.

---

1) Infolge von Zieherscheinungen setzen die Schwingungen nicht an derselben Stelle ein und aus. Während das Einsetzen nicht sehr scharf ist, läßt sich das Aussetzen der Schwingungen sehr genau und stets reproduzierbar ermitteln, so daß für alle Messungen stets dieser Punkt genommen wurde.

Außerdem muß die Bewegung der Spule stets in genau gleicher Weise erfolgen, eine Forderung, die eine sehr große Präzision des gesamten Bewegungsantriebes erfordert. Für die Reproduzierbarkeit der Eichkurve ist ferner erforderlich, daß keine nennenswerten Spannungs- und Temperaturschwankungen auftreten dürfen; diese erforderliche Konstanz wäre ebenfalls nur mit besonderen Hilfsmitteln zu erreichen. Es schien uns daher vorteilhafter, zur Vergleichsmethode zurückzukehren, d.h. der Verlustwiderstand wird dadurch ermittelt, daß man einen gleich großen Widerstand hinter einem verlustfreien Kondensator einschaltet. Die Gleichheit des Schwingungszustandes wird aber im Gegensatz zur Offermannschen Methode nicht mit Hilfe eines Meßinstrumentes ermittelt,sondern durch den Schwingungseinsatz. Sind Verlustwiderstand und Ersatzwiderstand einander gleich, so müssen die Schwingungen an derselben Stelle aussetzen. Durch einfaches Umschalten von einem auf den anderen Kondensator überzeugt man sich leicht, ob dies der Fall ist und kann auf diese Weise sehr bequem den Verlustwiderstand bestimmen, ohne allzu große Sorgfalt auf eine sehr gute Spannungskonstanz legen zu müssen, da die Messung von Verlust- und Vergleichswiderstand fast zu gleicher Zeit geschieht und merkliche Änderungen während dieser Zeit nicht auftreten.

Dieses Verfahren hat noch einen weiteren Vorteil. Es ist nicht nötig, daß der Vergleichswiderstand genau dieselbe Größe hat wie der Verlustwiderstand. Infolge der Abhängigkeit des Schwingungseinsatzes von der Dämpfung genügt es vielmehr den Verlustwiderstand zwischen zwei Werten einzugrenzen, die sich um ca. 0,2 Ohm unterscheiden können. Der richtige Wert kann dann durch einfache Interpolation zwischen diesen Werten gefunden werden. Die oben erwähnte Eichkurve kann also dazu benutzt werden, die Feinmessung des Verlustwiderstandes durchzuführen. Man ermittelt nicht die gesamte Eichkurve, sondern unmittelbar vor der eigentlichen Messung nur dasjenige Stück, das gerade gebraucht wird. Da die Messung von Eichkurve und Verlustwiderstand fast gleichzeitig erfolgt und die Eichkurve in einem solch kleinen Intervall fast linear verläuft, bestehen hinsichtlich der Interpolation keine Bedenken, zumal die Meßgenauigkeit für diesen kleinen Teilbetrag des Widerstandes nicht übermäßig groß zu sein braucht.Diese Methode hat also den Vorteil, daß man ohne Galvanometer auskommt und durch die Art der Interpolation eine Reihe von Meßwiderständen spart, ohne daß die Empfindlichkeit wesentlich leidet.

Im Gegensatz zu den bisherigen Methoden,bei denen die Verluste meist bei verschiedenen Frequenzen gemessen werden, - infolge der stetig wachsenden DK der untersuchten Lösungen wird die Kapazi-

tät des Flüssigkeitskondensators und damit die Wellenlänge immer größer -[1] wurde diese neue Methode noch so abgeändert, daß die Verluste alle bei gleicher Frequenz gemessen werden konnten, wodurch für die Auswertung der Ergebnisse recht übersichtliche Verhältnisse geschaffen sind. Man erreicht dies am einfachsten dadurch, daß man den Flüssigkeitskondensator veränderlich gestaltet, d.h. die durch das Anwachsen der DK. der Lösungen verursachte Kapazitätsvergrößerungen, durch eine entsprechende Verkleinerung der Leerkapazität des Flüssigkeitskondensators wieder ausgleicht. Es wird also nicht der Meßkreiskondensator auf die jeweilige, durch den Flüssigkeitskondensator bedingte Wellenlänge abgestimmt, sondern der Meßkreiskondensator wird nur einmal auf die Meßfrequenz eingestellt und der Flüssigkeitskondensator auf diese Meßfrequenz abgestimmt.

Da der Flüssigkeitskondensator durch Umbau eines schon vorhandenen Kondensators erhalten wurde, der nicht ganz verlustfrei war, so mußten seine dielektrischen Verluste besonders bestimmt werden. Dies geschah vor und nach jeder Meßreihe durch Messung des Verlustwiderstandes durch Füllung mit Lösungsmittelflüssigkeit (Benzol bzw. Hexan). Die so erhaltenen Verluste des Kondensators wurden dann von den Verlusten der Lösungen abgezogen. Auf diese Weise wurden tatsächlich nur die durch die gelösten Stoffe verursachten Verluste gemessen und gleichzeitig etwaige sicherlich aber nur geringfügige Verluste des Benzols berücksichtigt. Diese Maßnahme ist auch deshalb wichtig, weil anders selbst bei ganz sorgfältigem Aufbau mit verlustarmen Isoliermaterial, geringe Nebenverluste wohl kaum zu eliminieren sind.

b) Versuchsanordnung und -beschreibung.

1) Allgemeiner Aufbau.

Der allgemeine Aufbau der Versuchsanordnung geht aus dem Schaltschema (Abb. 4) hervor. Abweichend von der üblichen Art der Schwingungserzeugung, wurde die Anodenspannung nicht über die Schwingungskreisspule L zugeführt, sondern über die Hochfrequenz-

1) Die Meßanordnung von Rhode (siehe hierzu H.Schwindt Zs.f.phys. Chemie (B) 39,275,1938) gestattet auch Messungen bei konstanter Frequenz auszuführen, jedoch variiert dabei immer noch die Kapazität des Flüssigkeitskondensators von Lösung zu Lösung.

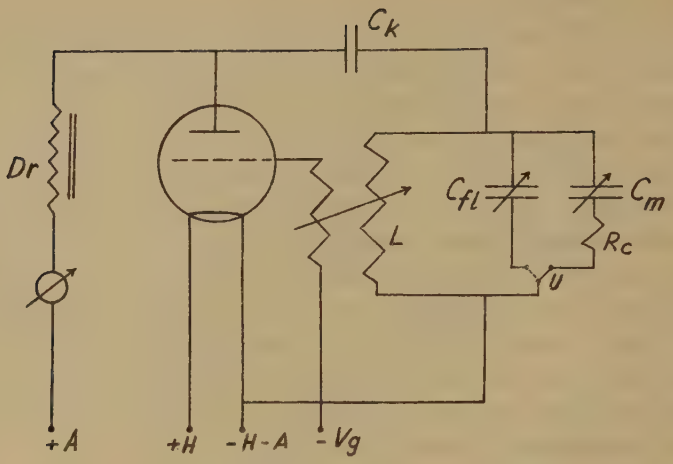


Abb.4.

drossel Dr. und der Schwingungskreis über den Blockkondensator C_k angekoppelt. Diese Maßnahme hat den Vorteil, daß der Rotor des Meßkondensators C_m bzw. die eine Platte des mit Hilfe des Präzisionsumschalters U des Flüssigkeitskondensators C_{fl}, dessen Verluste zu bestimmen waren, geerdet werden konnten und auf diese Weise Störungen durch Handkapazität vermieden wurden. Sämtliche Einzelteile wurden auf einem geerdeten Aluminiumchassis aufgebaut, alle Erdleitungen brauchten daher nur auf kürzestem Wege zum Chassis geführt werden, wodurch eine einfache und günstige Leitungsführung erreicht wurde. Alle Spannung, insbesondere Hochfrequenzspannung, führende Teile waren durch verlustarmes Isoliermaterial (Calit, Frequenta u.a.) vom Chassis getrennt, um die Nebenverluste möglichst klein zu halten. Als Elektronenröhre diente eine Telefunken RE 134 (Anodenspannung 100 V. Heizspannung 4 V, Gittervorspannung - 4 V). Als Spannungsquellen dienten zur Vermeidung von Spannungsschwankungen Akkumulatorenbatterien.

Zum Nachweis der im Meßkreis erzeugten Schwingungen diente ein Hilfssender, der aus einem zum Schwingen gebrachten Rückkopplungsaudion und zwei anschließenden NF-Verstärkerstufen bestand. Die Frequenz war so eingestellt, daß beim Auftreten von Schwingungen im Meßkreis, ein Interferrenzton entstand, der durch die beiden NF-Stufen im Lautsprecher hörbar gemacht wurde. Reichte die Rückkopplung im Meßkreis nicht mehr aus, so setzte der Interferrenzton plötzlich aus. Dies Aussetzen war sehr scharf und gut reproduzierbar. Eine besondere Kopplung zwischen Hilfs- und Meßsender war nicht erforderlich, es genügte das einfache Neben-

einanderstellen der beiden Apparaturen in einem Abstand von 20 - 30 cm.

Zur Frequenzkontrolle des Hilfssenders war die Meßfrequenz so gewählt worden, daß die Frequenz des Hilfssenders mit der eines der größeren Rundfunksender zusammenfiel. Für Messungen an benzolischen Lösungen wurde der Reichssender Königsberg (1031 kHz) und für die Messungen mit Hexan der Sender Gleiwitz (1231 kHz) gewählt. Die Feldstärken beider Sender sind so groß, daß auch am Tage bei abgeschalteter Antenne ein deutliches Interferrenzpfeifen zu vernehmen war. Durch Einstellen auf das Tonminimum konnte stets die gleiche Frequenz hergestellt werden. Im übrigen war die Konstanz des Hilfssenders, der mit den einfachen Einzelteilen eines gewöhnlichen Rundfunkempfängers aufgebaut war, sehr gut. Geringfügige Schwankungen traten nur bei gelegentlichen stärkeren Änderungen der Zimmertemperatur auf.

Damit alle Messungen wirklich bei der gleichen Frequenz ausgeführt werden, ist es notwendig, daß der Interferrenzton stets die gleiche Frequenz hat. Zur Kontrolle kann eine Stimmgabel dienen, es genügt aber vollkommen die Einstellung nach dem Gehör, da man bei einiger Übung sehr schnell den richtigen Ton heraushört. Wichtiger ist aber, daß der Interferrenzton seine Höhe beim Umschalten der beiden Kondensatoren nicht ändert, da die Schwingungen je nach der Tonhöhe an verschiedenen Stellen aussetzen. Der Flüssigkeitskondensator muß also sehr sorgfältig eingestellt werden und der Ton durch öfteres Umschalten auf den konstanten Meßkondensator verglichen werden. Da außerdem jeder Ton zweimal vorkommt, je nachdem welche von den beiden Frequenzen größer ist, muß darauf geachtet werden, daß man sich stets auf derselben Seite des Tonminimums befindet. Da sich die Töne aber in der Lautstärke unterschieden, war eine Verwechslung nicht leicht möglich.

2) Spulen und Kopplungseinrichtungen.

Die Schwingkreisspule war feststehend angeordnet und bestand aus 42 Windungen baumwollisolierten Kupferdrahtes von 0,6 mm Ø, die auf einem verlustarmen Spulenkörper aus Trolitul von 50 mm Ø aufgebracht waren. Die Rückkopplungsspule bestand aus 10 Windungen eines baumwollisolierten Drahtes von 0,3 mm Ø. Sie waren auf einen 2,5 cm langem Pertinaxrohr von 60 mm Ø aufgebracht. Mit Hilfe einer Spindel mit Feingewinde (0,8 mm Steigung) konnte die Spule axial gegen die Schwingkreisspule verschoben werden. Die Spindel trug am oberen Ende eine Pertinaxplatte von 80 mm Ø, auf

derem Rand mit Hilfe einer Teilmaschine eine 100-Strich-Teilung angebracht war. Dadurch konnten noch sehr kleine Verschiebungen festgestellt werden und nach dem oben beschriebenen Verfahren die Feinmessung des Ersatzwiderstandes durch Interpolation vorgenommen werden. Infolge der Beweglichkeit der Spule konnten keine festen Zuleitungen angebracht werden. Durch zwei in die Leitungen eingebaute Spiralfedern wurde aber dafür gesorgt, daß die Zuleitungen straff gespannt wurden und daher stets die gleiche Lage einnahmen. So konnten Fehler durch Lagenänderung der Zuführungsdrähte vermieden werden.

3) Kondensatoren.

Als Flüssigkeitskondensator diente einer unserer bewährten Kondensatoren für die ε - Messung von Flüssigkeiten in der von Chr.Hennings abgeänderten Form mit zwei ebenen Scheiben.[1] Dieser Kondensator wurde so umgebaut, daß die untere, nicht geerdete Platte mit Hilfe einer Spindel mit Feingewinde (0,5 mm Steigung) gegen die obere feststehende Platte verschoben werden konnte. Durch die Vergrößerung des Plattenabstandes konnte die durch das Anwachsen der DK der Lösungen verursachte Kapazitätsvergrößerung wieder rückgängig gemacht werden.Die Spindel trug an ihrem oberen Ende zum Schutze gegen Berührung eine kleine Hartgummischeibe, die auch zum Einstellen des Kondensators diente. Die Handhabung des Kondensators bereitete anfangs gewisse Schwierigkeiten, da durch die unvermeidliche Handkapazität eine verhältnismäßig starke Verstimmung des Meßkreises hervorgerufen wurde. Nach einiger Übung gelang aber das Einstellen des Kondensators mühelos, wenngleich infolge der scharfen Abstimmung sehr vorsichtig verfahren werden mußte.

Der Meßkondensator, der mit Hilfe eines verlustarmen Präzisionsumschalters (Frequentitisolation) an Stelle des Flüssigkeitskondensators eingeschaltet werden konnte, war ein gewöhnlicher Rundfunkdrehkondensator mit 500 cm Endkapazität und Calitisolation. Er brauchte nicht unbedingt verlustfrei zu sein, da durch die Ermittlung der Eigenverluste des Flüssigkeitskondensators auch die Verluste dieses Kondensators automatisch mit berücksichtigt wurden.

4) Widerstände.

Die zur Ermittlung des Verlustwiderstandes verwendeten Ersatzwiderstände umfaßten einen Bereich von 0 - 6 Ohm und waren in

zwei Gruppen geteilt, die in beliebiger Kombination hintereinander geschaltet werden konnten. Der erste Widerstandssatz bestand aus einem zwischen zwei starken Kupferdrähten ausgespanntem Manganindraht von ca. 6 cm Länge und 0,08 mm Ø, der in Abständen von je 1 cm mit Hilfe 0,4 mm starker Kupferdrähte abgegriffen war. Diese Abgriffe führten zu einem Präzisionsstufenschalter mit Calitisolation, so daß jeder Wert zwischen 0 und 6 Ohm mit einem Abstand von 1 Ohm eingeschaltet werden konnte. In Serie mit diesem Widerstandssatz konnten mit Hilfe zweier Quecksilberkontakte, die mit Calitscheiben in das Chassis eingelassen waren, verschiedene Widerstände von 0 bis 1 Ohm in Abständen von 0,2 Ohm eingeschaltet werden. Die Widerstände hatten die in Abb.5 gezeigte Form, die zuerst von Schott angegeben wurde.

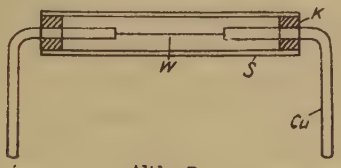


Abb.5.

Durch Kombination dieser beiden Sätze konnten alle Werte zwischen 0 und 6 Ohm in Abständen von je 0,2 Ohm hinter den Meßkondensator eingeschaltet werden.

Die Eichung der Widerstände geschah in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung unter Benutzung eines geeichten Präzisionskurbelrheostaten. Eine Nachprüfung der Widerstände nach Beendigung der Messungen ergab, daß sich die Widerstände um weniger als 0,2 % geändert hatten.

4) Ausführung der Messungen.

Die Messungen wurden zur Hauptsache bei 30° durchgeführt, die Systeme Aethanol-Hexan und Aethanol-Benzol wurden außerdem bei 20° gemessen.[1] Hinreichende Konstanz der Meßtemperatur wurde durch einen ca. 20 L fassenden Thermostaten erreicht (± 0,01°), der in der üblichen Weise mit Thermoregulator, Relais und Heizlampe gesteuert wurde.

Die Genauigkeit der Messungen betrug ± 0,005 Ohm fast unabhän-

---

1) Eine niedrigere Meßtemperatur war nicht möglich, da sich unterhalb der Zimmertemperatur der Flüssigkeitskondensator mit Feuchtigkeit beschlug, was zur Folge hatte, daß die Eigenverluste des Kondensators nicht mehr reproduzierbar waren.

gig von der Größe des Verlustwiderstandes. Sie ist in erster Linie bestimmt durch die Eigenschaften der Elektronenröhre; günstig sind große Steilheit und kleiner Durchgriff. Von Wichtigkeit ist ferner die Güte des Umschalters, da die Kontaktwiderstände beim Hin- und Herschalten stets die gleichen sein müssen.

II. Molpolarisationsmessungen.

Die Molpolarisationsmessungen dienten zur Entscheidung der Frage, ob Gemische zweier polarer Stoffe, nämlich von Anilin und Phenol in benzolischer Lösung, durch Assoziation größere Molpolarisation zeigen können, als der Summe der Einzelpolarisationen entsprechen würde. Zu diesem Zwecke wurden sowohl die Einzelpolarisationen wie auch die Gesamtpolarisationen der Gemische nach der schon öfter beschriebenen Schwebungsmethode[1] gemessen. Der Vergleich der Messungen geschah auf Grund folgender Überlegungen:

Es wurden zunächst die Orientierungspolarisationen von jeder der beiden polaren Komponenten in benzolischer Lösung (bei drei verschiedenen Konzentrationen) nach der Beziehung[2] berechnet

$$P_{12} = c_1 P_1 + c_2 P_2$$

$$P_1 = \frac{P_{12} - c_2 P_2}{c_1}$$

Die so errechneten Werte wurden gegen die Konzentration aufgetragen. Liegt nun ein Gemisch zweier polarer Stoffe im gleichen unpolaren Lösungsmittel vor, so läßt sich unter der Voraussetzung, daß keine Wechselwirkung zwischen den beiden polaren Komponenten eintritt, d.h. daß der Ordnungszustand nicht geändert wird, die Gesamtpolarisation P_s theor. berechnen zu

$$P_{S\,theor} = c_{1A} \cdot P_{1A} + c_{1P} \cdot P_{1P} + c_2 P_2$$

c_{1A} und c_{1P} seien dabei die Molenbrüche von Anilin und Phenol, P_{1A} und P_{1P} die zugehörigen Orientierungspolarisationen, die aus den beiden vorher gemessenen Kurven entnommen werden. Die Molenbrüche wurden nach dem Ansatz

---

1) Siehe hierzu die Dissertationen von Chr. Hennings, Kiel 1935, u. H.Harms, Würzburg 1937.
2) Über die Bezeichnungsweise siehe die oben genannten Dissertationen; der Index 1 bezieht sich auf die polare Komponente, Anilin bzw. Phenol, der Index 2 auf Benzol.

$$c_{1A} = \frac{n_{1A}}{n_{1A} + n_{1P} + n_2}$$

$$c_{1P} = \frac{n_{1P}}{n_{1A} + n_{1P} + n_2}$$

$$c_2 = \frac{n_2}{n_{1A} + n_{1P} + n_2}$$

berechnet, wobei n = g/M die Molzahlen bedeuten. Auf der anderen Seite steht die gemessene Gesamtpolarisation, die sich nach der bekannten Formel

$$P_{s\,gem.} = \frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} \cdot \frac{M_m}{\varrho_m}$$

berechnen läßt. Dabei bedeuten ε_m, M_m, ϱ_m Dielektrizitätskonstante, Molekulargewicht und Dichte der Mischung. Das Molekulargewicht wurde nach der Mischungsregel $M_m = c_{1A} \cdot M_A + c_{1P} \cdot M_P + c_2 M_2$ berechnet. Ergeben sich dabei Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Werten für die Gesamtpolarisation, so ist damit ein Maß für die gesuchte Wechselwirkung von Anilin und Phenol gegeben. Da die etwaigen Differenzen aber nur durch Änderung der Orientierungspolarisation hervorgerufen sein können, ist es zweckmäßig, von der Gesamtpolarisation zunächst einmal den Betrag $c_2 P_2$ des reinen Lösungsmittels abzuziehen. Außerdem ist aber von der nachbleibenden Orientierungspolarisation noch ein Anteil der Refraktion der beiden polaren Stoffe enthalten. Bringt man auch diesen $(c_{1A} R_A + c_{1P} R_P)$ jeweils in Abzug, so stellt schließlich der Ausdruck,

$$A = \frac{P'_{s\,theor.} - P'_{s\,gem.}}{P'_{s\,theor.}}$$

der nur noch die reinen Orientierungsanteile enthält, ein Maß für die Dipolwechselwirkung zwischen Anilin und Phenol dar.

III. Bestimmung des mittleren Assoziationsgrades.

Zur Bestimmung des mittleren Assoziationsgrades wurden an den Systemen n-Propanol-Benzol und n-Propanol-Cyclohexan bei vier verschiedenen Konzentrationen Messungen des scheinbaren Molekulargewichtes nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung von Beckmann durchgeführt. Die Berechnung des scheinbaren Molekular-

gewichtes geschah nach der bekannten Formel

$$M_{gem} = \frac{m \cdot \Delta T_o \cdot 1000}{\Delta T \cdot m_2}$$

Daraus berechnet sich der mittlere Assoziationsgrad zu

$$f = \frac{M_{gem.}}{M_{theor.}}$$

IV. Reinigung der Substanzen.

An die Reinheit der Substanzen mußte wegen der Empfindlichkeit der dielektrischen Verluste gegen kleinste Verunreinigungen erhöhte Anforderungen gestellt werden. Die Alkohole und Lösungsmittel wurden nach den in unserem Institut erprobten und bewährten Verfahren gereinigt.[1)]

Anilin (pro analysi) wurde nach der Vorschrift von P.Wulff[2)] über KOH vorgetrocknet und im Vakuum unmittelbar vor der Messung destilliert.

Phenol[2)] (synthetisch) wurde über Na_2SO_4 in benzolischer Lösung vorgetrocknet und ebenfalls nach Verdampfen der Hauptmenge Benzol bei Atmosphärendruck im Vakuum destilliert und sofort zur Herstellung der Lösungen verwendet.

V. Meßergebnisse.

Die Meßergebnisse der dielektrischen Verluste sind in Tabellen 1 - 15 zusammengetragen. Außer den dort angegebenen Systemen wurden noch die Flüssigkeitspaare t-Butanol-Hexan und Aceton-Hexan gemessen. Diese zeigten aber keine Abweichungen vom Hexanwert, d.h. Verluste waren innerhalb der Meßfehler nicht festzustellen.

Der Meßbereich war gegeben durch die Veränderlichkeit des Flüssigkeitskondensators und reichte im allgemeinen bis zum Molenbruch c = 0,3 aufwärts, bei Aceton reichte er infolge der großen DK von Aceton nur bis c = 0,15. In der folgenden Tabelle sind noch die Größen ω , C und das Produkt $\omega \cdot C$ angegeben, aus dem

---

1) Siehe die Dissertationen H.Harms und H.Frahm, Würzburg 1937.
2) P. Wulff, H. Schwindt u. S. Takashima, ZS.f.phys.Chem. (B) 39, 322, 1938.

jeweils der Absolutwert von tg ϑ berechnet werden kann[1]

	ω	C	$\omega \cdot C$
Benzol	$6{,}48 \cdot 10^{6}$	$1{,}63 \cdot 10^{-10}$	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$
Hexan	$7{,}73 \cdot 10^{6}$	$1{,}14 \cdot 10^{-10}$	$8{,}81 \cdot 10^{-4}$

Die für die Berechnung des molaren Verlustes benötigten Molvolumina V_m wurden aus den Molvolumina der reinen Komponenten nach der Mischungsregel

$$V_{m12} = c_1 V_{m1} + c_2 V_{m2}$$

berechnet[2]. Die Abweichungen von dieser Mischungsregel liegen bei den vorliegenden Messungen innerhalb der Meßfehler.

C. Auswertung der Meßergebnisse.

Wir gehen aus von Anschauungen, die in neuerer Zeit von K.L. Wolf und Mitarbeitern[3] über den molekularen Aufbau der Flüssigkeiten entwickelt worden sind. Den Aufbau einer Flüssigkeit bestimmen in erster Linie

1) die zwischenmolekularen Kräfte, die man oft, wenn auch weniger scharf, als "v.d. Waalsche Kräfte" bezeichnet.
2) Die Größe und Gestalt der die Flüssigkeit aufbauenden Moleküle und
3) die Temperaturbewegung.

Hiervon sind die zwischenmolekularen Kräfte als "ordnungsstrebend" zu bezeichnen, d.h. sie versuchen die Moleküle in eine feste räumliche Ordnung zu bringen, wobei für Art und Wesen des sich ergebenden Ordnungszustandes naturgemäß Größe und Gestalt der Moleküle eine entscheidende Rolle spielen. Demgegenüber ist die Temperaturbewegung "ordnungswidrig" insofern, als sie, wenn nur sie allein wirksam wäre, jede einmal bestehende Ordnung im Sinne einer vollständigen Durchmischung der Moleküle aufgelöst würde. Dem Ausgleich der "ordnungsstrebigen" Kräfte und "ord-

---

1) Bei den Hexanmessungen mußte eine andere Wellenlänge gewählt werden, da infolge der kleineren DK von Hexan der Flüssigkeitskondensator eine wesentlich kleinere Kapazität hatte, als bei Benzol.
2) Über die Bezeichnungsweise siehe Anm.2 S.22.
3) K.L. Wolf, ZS. f.d.ges.Naturw. S.297, 1936.
K.L. Wolf, H.Frahm u. H.Harms, ZS.f.phys.Chemie (B) 36,237,1937.

nungswidriger" Wärmebewegung verdankt die Flüssigkeit ihren beschränkten, stets wandlungsfähigen Ordungszustand, der sie zu der für die praktische Chemie wichtigsten, dem Ablauf chemischer Vorgänge am besten angepassten Formart macht. Wird dies ausgeglichene Wechselspiel durch eine mit abnehmender Temperatur zunehmende Ausschaltung des Einflusses der Wärmebewegung gestört, so ist die Flüssigkeit als solche bald nicht mehr beständig, sie geht in den festen Zustand über und nähert sich im Grenzfalle des "idealen festen Körpers" einer ganz bestimmten (mehr oder minder starren) Raumanordnung. Umgekehrt treten bei Temperaturerhöhung die zwischenmolekularen Kräfte und damit auch der Einfluß der Molekülgestalt mehr und mehr zurück, die Flüssigkeit entartet zum Gas, dessen Verhalten sich im Grenzfalle des "idealen" Gases statistisch auf der Grundlage der einfachen Stoßgesetze der Mechanik starrer Körper beschreiben läßt. Das Gasmolekül ist dann das Einzelmolekül, so wie es die chemische Strukturformel angibt. Das Besondere der flüssigen Formart beruht also darauf, daß hier weder Erstarrung durch alleinige Wirkung der Kräfte noch völlige Durchmischung infolge der Temperaturbewegung stattfindet, so daß sich hier ganz bestimmte, energetisch bevorzugte Molekülkomplexe bilden, die wir nach K.L. Wolf als "Übermoleküle" bezeichnen wollen. Diese Übermoleküle können bei gleicher Anzahl (Zähligkeit) der sie aufbauenden Einzelmoleküle ganz verschiedene Gestalt haben und ganz verschiedene Restvalenzkräfte ausüben, jenachdem, welcher Assoziationstypus bei dem jeweiligen Ordnungszustand gerade bevorzugt wird. Im allgemeinen wird sich ein von Temperatur und, bei Mischungen, von der Konzentration stark abhängiges Gleichgewicht der verschiedensten Formen von Übermolekülen herausbilden. Wir unterscheiden insbesondere die unpolare Form der Assoziation, die vorliegt, wenn etwa zwei Alkoholmoleküle sich zu unpolaren Doppelmolekülen oder unpolaren Komplexen höherer Art zusammenlagern, und die polare Assoziation die in der Bildung polarer Dreiermoleküle oder als polare Ketten-Assoziation bei der Bildung noch höherer Übermoleküle vorliegt. Je nach Art der Restvalenzkräfte, die naturgemäß bei den einzelnen Arten der Übermoleküle ganz verschieden sein können, ist auch deren Wechselwirkung untereinander verschieden groß. Wir sprechen dann von einer "Mischung", wenn die Kräfte zwischen den Bausteinen eines Übermoleküls wesentlich größer sind, als die Restvalenzkräfte zwischen den einzelnen Übermolekülen. Die Wechselwirkung wird dann im allgemeinen so gering sein, daß sich die einzelnen Übermoleküle einer Flüssigkeit ziemlich unabhängig voneinander bewegen. Gemische von Flüssigkeiten, die "Mischungen" darstellen,

zeigen im allgemeinen Eigenschaften, die recht gut mit Hilfe von einfachen Mischungsregeln aus den Eigenschaften der Einzelkomponenten additiv zusammengesetzt werden können. Sind dagegen die zwischenmolekularen Kräfte annähernd von derselben Größenordnung wie die "innermolekularen" Kräfte, d.h. sind die zwischenmolekularen Kräfte so stark, daß die Bewegung eines Teilchens eine Mitbewegung aller übrigen Teilchen verursacht, so sprechen wir von einer "Lösung". Die Begriffe "Lösung" und "Mischung" bedürfen allerdings noch einer Präzisierung, die nicht übersehen werden darf. Im strengsten Sinne kann eigentlich kaum definiert werden, was eine "Lösung" oder eine "Mischung" i s t , sondern nur wann sich ein molekulares Gemenge wie eine Lösung oder wie eine Mischung v e r h ä l t, da sich dieses Verhalten nach der Eigenschaft richtet, die man gerade untersucht. Ein und dieselbe Flüssigkeit kann sich in einer Hinsicht wie eine "Lösung" und in einer anderen wie eine "Mischung" verhalten. In strengerer Formulierung lassen sich die beiden Begriffe folgendermaßen angeben: Sind für eine bestimmte Eigenschaft die zwischenmolekularen Kräfte als klein und nicht weitreichend zu betrachten, so verhält sich die Flüssigkeit wie eine "Mischung". Ihre Eigenschaften werden weitgehend durch Größe und Gestalt der Moleküle sowie durch die Molekularbewegung bestimmt. Im Gegensatz hierzu verhält sich eine Flüssigkeit wie eine "Lösung", wenn eine kraftmäßige Verknüpfung aller Teilchen vorhanden ist, von der die betreffende Eigenschaft in erster Linie abhängt. Oftmals genügen hierzu reine Energiebetrachtungen unter Vernachlässigung der Molekülgestalt. Zwischen diesen beiden Grenzfällen gibt es naturgemäß alle möglichen Übergänge, so daß in vielen Fällen eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist, sondern nur angegeben werden kann, ob sich eine Flüssigkeit mehr wie eine "Lösung" oder mehr wie eine "Mischung" verhält.

An dieser Stelle seien die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen über den Ordnungszustand von Mischungen einfacherer Stoffe, wie z.B.von Alkoholen mit unpolaren Lösungsmittelflüssigkeiten (Benzol, Hexan, Cyclohexan u.a.) wiederholt, so weit sie für die vorliegende Arbeit benötigt werden.

Am anschaulichsten ist zunächst das Verhalten der Dipole im elektrischen Wechselfeld, wie es sich in der Molekularpolarisation widerspiegelt. Als Musterbeispiel wählen wir hier, wie auch später, das System Äthanol - Cyclohexan aus. Bei diesem System fällt die Molpolarisation bei kleinen Alkoholkonzentrationen (Molenbruch - c = 0 bis etwa 0,15) etwa auf die Hälfte herab, steigt dann stark an und erreicht bei etwa c = 0,4 ein Maximum, das etwas über dem "Normalwert" für unendliche Verdünnung liegt. Die Kurve fällt dann wieder ab und erreicht für den reinen Alkohol fast den Wert des Minimums. Der steile Abfall der Polarisationskurve kommt dadurch zustande, daß sich bei kleinen Konzentrationen energetisch bevorzugte unpolare Übermoleküle bilden, die in diesem Konzentra-

tionsgebiet überwiegend aus dipollosen Zweierkomplexen bestehen dürften. Da diese im Feld nicht ausgerichtet werden, liefern sie keinen Beitrag zur Orientierungspolarisation; die auf insgesamt 1 Mol Äthanolmoleküle bezogene Molpolarisation erscheint daher herabgesetzt. Bei größeren Konzentrationen überwiegt die bevorzugte Bildung polarer Übermoleküle (Dreierkomplexe und höherere Kettenassoziate), die das starke Ansteigen der Molpolarisationskurve verursachen. Bei noch größeren Konzentrationen können ähnlich eindeutige Aussagen über die Gestalt und Größe der Übermoleküle nicht mehr gemacht werden, jedenfalls überwiegen aber nach Aussage der Polarisationskurve im Mittel unpolarere Komplexe. Insgesamt stellt dieses System den einfachsten Fall einer molekularen "Entmischung" dar, indem sich in bestimmten Konzentrationsgebieten energetisch besonders bevorzugte Übermoleküle bilden. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit eines solchen Systems, so ist nach den eingangs gemachten Ausführungen bei Temperaturerhöhung eine Gegenwirkung im Sinne einer mehr oder minder starken Entassoziation zu erwarten. Diese Entassoziation müßte sich in einer Verflachung der gesamten Kurve äußern, wie sie auch tatsächlich bei Temperaturerhöhung beobachtet wird. Im gleichen Sinne wie eine Temperaturerhöhung wirkt auch der Übergang zu einem polarisierbareren Lösungsmittel. Infolge der größeren zwischenmolekularen Kräfte (größere Solvalitationswärmen) werden die Übermoleküle entassoziiert und die gesamte Kurve dadurch verflacht. Diese Entassoziation kann so weit gehen, wie es z.B. bei dem System Äthanol-Benzol der Fall ist, daß schon bei kleinen Konzentrationen die unpolaren Doppelmoleküle so sehr hinter den polaren zurücktreten, daß das Minimum verschwindet und die Kurve schon bei kleinen Konzentrationen infolge der Bildung polarer Übermoleküle ansteigt.

Die Molpolarisationskurve des Systems Äthanol-Cyclohexan kann als typisch für alle einfachen Alkohole im Mischungen mit unpolaren Lösungsmittelflüssigkeiten bezeichnet werden. Sie alle zeigen den s-förmigen Verlauf, wobei naturgemäß im einzelnen beträchtliche Unterschiede auftreten können, die durch den sterischen Bau der Moleküle bedingt sind. Mit zunehmender Kettenlänge und zunehmender Verzweigung wird infolge stärker werdender sterischer Hinderung die Ausbildung von Übermelokülen erschwert und dadurch die Polarisationskurven immer stärker verflacht.

Sind unsere Vorstellungen von dem Vorhandensein energetisch besonders bevorzugter Übermoleküle in bestimmten Konzentrationsgebieten richtig, so müssen ihre Bildung oder ihr Zerfall bei energetischen Messungen (Mischungswärmen, Lösungswärmen, spez. Wärmen u.a.) besonders stark hervortreten. In der Tat zeigen die Absolutwerte der "molaren"[1] Mischungswärmen der obengenannten Systeme in der Gegend des Minimums der Polarisationskurven einen starken Anstieg, der bei Gemischen unpolarer Stoffe vollkommen fehlt. Dieser Anstieg der (negativen) Mischungswärmen bestätigt die Vorstellung unpolarer Doppelmoleküle, der nach Ausweis der Polarisationskurve in diesem Konzentrationsgebiet bei wachsender Verdünnung stattfinden soll. Eine Reihe von weiteren Erscheinungen, die sich in Anschluß an die Mischungswärmen ergeben, bestätigen weiter die Vorstellungen von dem molekularen Aufbau der Alkohole und ihrer Mischungen, wie sie mit Hilfe der Polarisationskurven gewonnen wurden.

Recht aufschlußreich ist auch das Studium der Dichten. Da zwei einzelne Moleküle stets mehr Platz brauchen als ein Doppelmolekül, so ist zu erwarten, daß bei einem Zerfall dieser Übermoleküle eine Aufweitung, d.h. eine Vergrößerung des Molvolumens auftreten muß. Berechnet man aus den Molvolumina der einzelnen Komponenten

---

1) Die Mischungswärmen sind hierbei auf 1 Mol Alkoholmoleküle bezogen.

eines der oben genannten Systeme mit Hilfe einer Mischungsregel das Molvolumen bei einer bestimmten Konzentration und vergleicht diese Werte mit dem wahren Molvolumen, das man mit Hilfe der direkt gemessenen Dichte errechnen kann, so treten in der Tat erhebliche Abweichungen auf (bis zu ca. 1 %). Bezieht man diese Abweichungen auf 1 Mol Alkoholmoleküle, so zeigt sich wiederum in der Gegend des Minimums ein starker Anstieg, hervorgerufen durch die bei dem Zerfall der Doppelmoleküle auftretende Aufweitung des gesamten Volumens. Endlich haben unsere Untersuchungen über die Gas- und Dampfdrucke der Alkohole und ihrer Mischungen[1] gezeigt, daß selbst im Gasraum, den wir als Stoff der Dielektrizitätskonstante 1 betrachten können, erhebliche Assoziationen bestehen, die sich in Abweichungen vom idealen Gasgesetz und dem Gesetz von der Additivität der Partialdrucke äußern. Auch hier lassen sich die Erscheinungen wieder vollkommen in das Bild einordnen, das aus den bisherigen Untersuchungen im flüssigen Zustand gewonnen wurde.

Versucht man vorstehende Ergebnisse auf die dielektrischen Verluste anzuwenden, so begegnet man den schon eingangs erwähnten Schwierigkeiten, daß es bei den dielektrischen Verlusten keine der Molpolarisation oder der molaren Leitfähigkeit entsprechende Größe gibt. Da eine solche aber für eine molekulare Betrachtung unerläßlich ist, so soll im folgenden versucht werden, einen der Molpolarisation entsprechenden auf 1 Mol bezogenen Ausdruck für die dielektrischen Verluste zu definieren. Wir gehen aus von einer von H.Schwindt[2] gefundenen Beziehung, mit deren Hilfe sich nachweisen läßt, daß der Verlustfaktor $tg\vartheta$ den Charakter einer Materialkonstanten besitzt. Die Beziehung lautet:

$$tg\vartheta = q/2\omega .$$

Dabei bezeichnet "q" den sogenannten "spez.Verlust", das ist diejenige Energie, die von 1 ccm der Lösung im Feld der Stärke 1 absorbiert wird. Von hier aus gelangen wir durch Multiplikation des spezifischen Verlustes mit dem Molvolumen leicht zu der gesuchten molaren Größe

$$q_m = q \cdot V_m$$

die wir als "molaren Verlust" bezeichnen wollen. Dann befinden sich unabhängig von der Stoffart stets N_L Teilchen zwischen den Platten des Kondensators. Befindet sich zwischen den Kondensatorplatten ein Gemisch zweier Stoffe, so kann man auf "1 Mol Mischung" beziehen, wenn man den spez. Verlust der Lösung mit dem mittleren Molvolumen V_{m12} multipliziert. Für diesen "molaren Verlust" der Mischung lößt sich genau wie bei der Molpolarisation eine Mischungsregel von der Form

---

1) E.Steurer u. K.L.Wolf, Ztschr.f.phys.Chemie (B) 39,101, 1938.
2) H.Schwindt, Ztschr.f.phys.Chemie (B) 39,275, 1938.

$$q_{m12} = c_1 q_{m1} + c_2 q_{m2}$$

anwenden. Dabei bedeuten c_1 und c_2 die Molenbrüche und q_{m1} und q_{m2} die molaren Verluste der Einzelkomponenten. Ist die eine Komponente ein dipolloser Stoff ohne dielektrische Verluste, so verschwindet der zweite Summand, und die Gleichung vereinfacht sich zu

$$q_{m12} = c_1 q_{m1} \quad ^{1)}$$

Man könnte daran denken, ähnlich wie bei den Polarisationsmessungen, die vorstehende Gleichung nach q_{m1}, dem molaren Verlust der polaren Komponente, aufzulösen und q_{m1} als Funktion der Konzentration aufzutragen. Änderungen des Ordnungszustandes mit der Konzentration müßten sich dann ebenso wie bei der Molpolarisation in Abweichungen vom "Normalwert" (für unendliche Verdünnung) äußern. Eine solche Auftragung ist aber aus folgendem Grunde nicht zweckmäßig: Bei der Molpolarisation ist der "Normalwert" aus Messungen der Dielektrizitätskonstante im gasförmigen Zustand zu errechnen, so daß Messungen an verdünnten Lösungen, für die naturgemäß die Meßfehler groß werden, noch ziemlich sicher extrapoliert werden können. Bei den dielektrischen Verlusten ist der "Normalwert" anderweitig zur Zeit noch nicht zu bestimmen. Da die Verluste aber bei kleinen Konzentrationen sehr klein werden - bei der vorstehend beschriebenen Methode liegen sie erst bei Konzentrationen größer als c = 0,1 außerhalb der Meßfehler -, so ist an eine auch nur einigermaßen sichere Extrapolation solange nicht zu denken, bis hinreichend genaue Messungen bei kleinen Konzentrationen vorliegen. Solange dies nicht der Fall ist, erscheint es zweckmäßiger, die molaren Verluste der Mischung als Funktion der Konzentration aufzutragen. Für die Auftragung ist es zweckmäßig, direkt die gemessenen Verlustwiderstände heranzuziehen. Falls die Kapazität und die Frequenz, wie es bei unseren Messungen der Fall war, konstant sind, ist der spez. Verlust q direkt proportional dem Verlustwiderstand !

$$q = 2\omega \operatorname{tg}\vartheta = 2\omega^2 C \cdot R \equiv \alpha \cdot R$$

Bezieht man auf 1 Mol Mischung, so wird aber

$$q_{m12} = c_1 q_{m1} = \alpha \cdot R_{12} \cdot V_{m12}$$

1) Die etwaigen dielektrischen Verluste des Benzols können ohne Bedenken in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Außerdem werden sie bei unserer Versuchsanordnung bei der Ermittlung der Eigenverluste des Kondensators weitgehend eliminiert.

Vergleicht man dabei verschiedene Systeme, die alle unter denselben Bedingungen gemessen wurden, so kommt es auf den Absolutwert von q_{m12} nicht an; die Konstante a stellt dann lediglich eine Maßstabsgröße dar, und es genügt wie bei den folgenden Messungen die Größe

$$q'_{m12} = R_{12} V_{m12} .$$

als Funktion der Konzentration aufzutragen.

Bei einer solchen Auftragung sollten für den Fall, daß keine Änderung des Ordnungszustandes auftritt, q_{m1} also unabhängig von der Konzentration ist, die molaren Verluste der Mischung eine vom Nullpunkt gleichmäßig ansteigende Gerade ergeben. Wie die vorliegenden Messungen zeigen, ist dies im Falle der Mischungen von Alkoholen mit unpolaren Lösungsmittelflüssigkeiten durchaus nicht der Fall. Bis zum Molenbruch $c \sim 0,1$ sind innerhalb der Fehlergrenze keine Verluste festzustellen. Erst danach beginnt bei allen Alkoholen ein mehr oder minder plötzlicher Anstieg.

Für diesen anormalen Verlauf der Verlustkurven kommen vor allem zwei Ursachen in Frage, die hier näher untersucht werden sollen:

1.) Die Bildung von Übermolekülen,
2.) Eine unter bestimmten Bedingungen auftretende Leitfähigkeit.

Die Bildung von Übermolekülen äußert sich in einer Änderung des mittleren Dipolmomentes und diese wiederum bedingt eine entsprechende Änderung der Verluste, da diese nach der Debyeschen Theorie wie die Molpolarisation dem Quadrat des Dipolmomentes proportional sind. Wie bei der Molpolarisation verursacht die Bildung von Übermolekülen je nach Art der Assoziation - ob polar oder unpolar - eine Zu- oder Abnahme der Verluste. Ähnlich wie bei der Molpolarisation ist auch die Rückwirkung der durch die Assoziation bedingten Abnahme der Teilchenzahl. Bei einer mehr unpolaren Assoziation verstärkt die Abnahme der Teilchenzahl den Rückgang der Polarisation und der dielektrischen Verluste. Bei einer bevorzugten Bildung polarer Übermoleküle dagegen wirkt die Abnahme der wirksamen Teilchen der Zunahme der Polarisation und der Verluste entgegen. Da das Dipolmoment aber quadratisch eingeht, die Teilchenzahl nur linear, überwiegt in beiden Fällen bei ausgesprochener polarer Assoziation, insbesondere bei drei- und höherzähligen Übermolekülen, der Einfluß der Änderung des mittleren Dipolmomentes. Da die durch die Änderung des mittleren Momentes und der Teilchenzahl hervorgerufene Wirkung bei den dielektrischen Verlusten und bei der Molpolarisation gleich sind, so kann

dieser Anteil der Verluste direkt aus den zugehörigen Molpolarisationskurven abgeschätzt werden. Darüber hinaus ist die G r ö ß e der Teilchen von besonderer Bedeutung, die sich nicht in der Molpolarisation, wohl aber bei den dielektrischen Verlusten bemerkbar macht, vor allem bei der Bildung polarer Übermoleküle. Jede Assiziation bedingt nicht nur eine Abnahme der Teilchenzahl, sondern auch eine Zunahme der Teilchengröße. Nach der Debyeschen Theorie, die durch Messungen von G.Martin an sehr verdünnten Lösungen bestätigt wurde, nehmen aber die Verluste mit wachsender Molekülgröße zu. Jede Assoziation, mit Ausnahme der vollkommen unpolaren, bei der keine Orientierung der Teilchen mehr stattfindet, verursacht also eine Zunahme der Verluste durch Vergrößerung der im Wechselfeld orientierten Teilchen. Im Gegensatz zur Molpolarisation muß sich also die Bildung polarer Übermoleküle, bei der Molekülgröße und mittleres Dipolmoment in derselben Richtung (Zunahme der Verluste) wirken, besonders stark äußern, während die unpolare Assoziation, sofern sie nicht so vollständig ist, daß keine Orientierung mehr auftritt, durch die Gegenwirkung der wachsenden Molekülgröße nicht so stark hervortritt. Insgesamt lassen sich also folgende Einflüsse durch die Bildung von Übermolekülen feststellen: Jede Assoziation bedingt eine Abnahme der Teilchenzahl, die stets vermindernd auf die Verluste einwirkt, aber auch eine Vergrößerung der Moleküle, die in entgegengesetzter Richtung wirkt. Dazu kommt noch eine Wirkung durch die Änderung des mittleren Momentes, die sich je nach der Art der Assoziation bald in der einen, bald in der anderen Richtung äußern kann. Dabei ist zu beachten, daß das Dipolmoment quadratisch eingeht und dadurch der Einfluß, der durch die Abnahme der Teilchenzahl hervorgerufen wird und der sich vor allem bei ausgesprochener polarer Assoziation bemerkbar macht, übertroffen wird.

Zu der bisher besprochenen Änderung der molaren Verluste durch Bildung von Übermolekülen kann nun, wie man neuerdings weiß, noch in einigen Fällen eine Zunahme der Verluste durch Leitfähigkeit eintreten, deren Auftreten eng mit der Bildung polarer Übermoleküle verbunden ist. Das Auftreten von Leitfähigkeitsverlusten wurde von P.Wulff und Mitarbeitern[1] an Lösungen von Alkoholen in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet und erst in neuester Zeit gründlicher durch Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Verluste studiert. Nach der Theorie von Debye nehmen reine Dipolverluste mit wachsender Frequenz zu, während reine Leitfähigkeitsverluste mit wachsender Frequenz abnehmen. An Hand

1) P.Wulff und Mitarbeiter, l.c.

der Frequenzabhängigkeit der Verluste läßt sich also entscheiden, ob man es überwiegend mit Dipol- oder mit Leitfähigkeitsverlusten zu tun hat. Aus den Messungen ergibt sich, daß vor allem bei den Anfangsgliedern der homologen Alkohole in stark polarisierbaren Lösungsmitteln oberhalb einer Wellenlänge von etwa 2oo m typische Leitfähigkeitsverluste auftreten. Da diese Frequenzabhängigkeit aber erst von einer bestimmten Konzentration an, die mit dem Aufbiegen der Verlustkurven zusammenfällt, merklich wird, so glaubt P.Wulff die Leitfähigkeitsverluste in Zusammenhang mit der Bildung polarer Übermoleküle bringen zu können. Nach den Vorstellungen von P.Wulff wird die Leitfähigkeit durch die Abdissoziation eines Protons verursacht, dessen Loslösung durch die Bildung polarer Übermoleküle stark begünstigt wird.[1] Eine Bestätigung der Wullfschen Vorstellungen stellt das Ergebnis folgender Versuche dar: Wulff und Mitarbeiter untersuchten die dielektrischen Verluste eines äquimolekularen Gemisches von Anilin und Phenol in Benzol. Dabei konnten sie feststellen, daß die Verluste, die nach Ausweis der Frequenzabhängigkeit als Leitfähigkeitsverluste anzusehen sind, erheblich größer sind als der Summe der Verluste der Einzelkomponenten entsprechen würde. Die Verfasser erklären diese Erscheinung im Sinne der vorstehend beschriebenen Anschauungen mit einer polaren Assoziation zwischen Anilin und Phenol, die die Löslösung von Protonen begünstigen soll. Ist diese Deutung richtig, so muß die Bildung der vermuteten polaren Komplexe sich unmittelbar mit Hilfe der Molpolarisation nachweisen lassen. Die daraufhin von uns vorgenommene Messung der Molpolarisation eines äquimolekularen Gemisches von Anilin und Phenol in Benzol zeigt in der Tat eine etwa 10%ige Erhöhung des Anteiles der Orientierungspolarisation der Mischung gegenüber der theoretisch zu berechnenden Summe der entsprechenden Einzelpolarisationen (siehe Teil B Abs.II und Tabellen 16 bis 18). Dabei ist zu bedenken, daß bei der Molpolarisation nur die Differenz zwischen polarer und unpolarer Assoziation erfaßt werden kann, die dielektrischen- und Leitfähigkeitsverluste aber, wie eingangs betont, vorwiegend auf polare Übermoleküle ansprechen, so daß dies Ergebnis durchaus als Stütze für die Wulffschen Anschauungen anzusehen ist. Bei der Auswertung von Verlustkurven muß also mit besonderer Vorsicht verfahren werden und erst durch Messung der Frequenzabhängigkeit entschieden werden, ob es sich um Dipol- oder Leitfähigkeitsverluste handelt.

---

1) Die neueren Vorstellungen über die sogen. "Wasserstoffbindung" oder besser "Wasserstoffbrücke", die einen Übergang zwischen der undissoziierten und der dissoziierten Form darstellen würde, passen gut zu den Vorstellungen von P.Wulff.

Berücksichtigt man den Einfluß der Leitfähigkeit bei der Auswertung der vorliegenden Verlustmessungen, so sind, nach den Messungen von P.Wulff und Mitarbeitern, die Systeme Methanol- und Aethanol-Benzol auszuschließen, wenn wir uns auf reine Dipolverluste beschränken, da die Verluste dieser Systeme nach Ausweis der Frequenzabhängigkeit vorwiegend als Leitfähigkeitsverluste anzusehen sind. In unserer Auftragung tritt die zusätzliche Leitfähigkeit anscheinend durch eine sehr starke Aufbiegung der Kurven hervor (siehe Fig.1), und verursacht vor allem bei größeren Konzentrationen einen sehr steilen Anstieg. Die übrigen Systeme, insbesondere die Hexanlösungen, dürften im wesentlichen frei von Leitfähigkeitsverlusten sein, soweit Rückschlüsse aus den bisher vorliegenden Messungen der Frequenzabhängigkeit gezogen werden können. Eine quantitative Aufteilung ist allerdings nur mit Hilfe einer genaueren Untersuchung der Frequenzabhängigkeit zu erwarten, die bei diesen Systemen nicht vorgenommen wurde, da die Wulffschen Messungen erst nach Abschluß der vorliegenden Messungen bekannt wurden.

Schließt man die benzolischen Lösungen der beiden Alkohole Methanol und Aethanol von der Betrachtung aus, so zeigen die übrigen Verlustkurven der unverzweigten Alkohole in benzolischer Lösung einen durchaus normalen Verlauf.Die größten Verluste zeigt das System n-Butanol-Benzol. Man muß daher wieder annehmen, daß die Teilchengröße den entscheidenden Einfluß auf die dielektrischen Verluste ausübt, da die Assoziation nach Ausweis der Molpolarisation[1] in dem betrachteten Konzentrationsgebiet kleiner ist als die des n-Propanols, entsprechend einer späteren Ausbildung polarer Übermoleküle. Die bei höheren Konzentrationen auftretende Umkehr der Assoziationsverhältnisse - die Molpolarisationskurve von n-Butanol schneidet die des n-Propanols bei etwas höheren Konzentrationen - konnte in ihrer Wirkung auf die dielektrischen Verluste noch nicht ermittelt werden, da der Konzentrationsbereich nicht ausreichte. Den gleichen eindeutigen Verlauf der Verlustkurven unverzweigter Alkohole erhält man dagegen nicht in Hexanlösungen. Den normalen Verlauf zeigen nur Aethanol und Propanol - Methanol konnte wegen der bei diesen Konzentrationen auftretenden Mischungslücke nicht gemessen werden - Butanol zeigt demgegenüber viel zu kleine Verluste. Man darf vielleicht annehmen, daß bei Butanol die Zunahme der Teilchengröße die Verminderung der Verluste durch die anscheinend geringere Konzentration

---

1) Chr.Hennings, Diss.Kiel 1935.

polarer Übermoleküle nicht ausgleichen kann. Eine eindeutige Aussage ist jedoch auch hier nur durch eine Erweiterung des Meßbereiches zu erwarten. Im übrigen sind die Verluste durchschnittlich größer als im Benzol entsprechend der geringeren entassoziierenden Kraft des Hexans, die eine bessere Ausbildung sowohl polarer als auch unpolarer Übermoleküle zuläßt. Da sich aber gegenüber der Molpolarisation, die in Hexan kleinere Werte in dem betreffenden Konzentrationsgebiet zeigt, die polaren Übermoleküle bei den Verlusten stärker äußern, so ist es durchaus verständlich, daß die Verluste in Hexan größer sind als in Benzol.

Die stärkere Ausbildung von Übermolekülen in Hexan gegenüber Benzol zeigt sich besonders deutlich in den Messungen des mittleren Assoziationsfaktors mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen.[1] Am Beispiel des n-Propanols in Benzol und Cyklohexan, (siehe Fig.5), das im Zusammenhang mit den vorliegenden Messungen und den Ergebnissen der gerade genannten Messungen daraufhin untersucht wurde (siehe Tab.19 u.20), erkennen wir den steilen Anstieg des Assoziationsfaktors in Cyklohexan, der bei der gleichen Konzentration mehr als den doppelten Wert erreicht als in Benzol.

Der Einfluß der sterischen Hinderung äußert sich ähnlich wie bei der Molpolarisation in einer Verminderung der Verluste gegenüber den Verlusten des entsprechenden unverzweigten Alkohols. Dies ist durchaus verständlich, da bei annähernd gleicher Teilchengröße die schwächere Ausbildung polarer Übermoleküle eine Verkleinerung der Verluste zur Folge haben muß. Besonders deutlich tritt der Unterschied wieder bei den Hexanlösungen hervor. So zeigt t-Butanol in Hexan innerhalb der Meßfehler bereits überhaupt keine Verluste mehr, während in Benzol noch kleine Verluste zu beobachten sind.

Die Temperaturabhängigkeit (siehe Fig. 3 und 4) wurde an den Systemen Aethanol-Hexan und Aethanol-Benzol untersucht. Dabei zeigt sich bei den Hexanlösungen der theoretisch zu erwartende Einfluß. Die Verluste nehmen mit wachsender Temperatur ab entsprechend der feineren Durchmischung der Flüssigkeit (stärkeren Entassoziation) und der kleineren Viskosität, die eine leichtere Einstellung der Teilchen im Feld zur Folge hat. In benzolischer Lösung ist die Temperaturabhängigkeit wiederum nicht eindeutig; bei kleinerer Konzentration verläuft sie wie in Hexan, dann tritt aber ein Überschneiden der Kurven ein. Anscheinend überwiegt hier der Einfluß der durch die Temperaturerhöhung bedingten größeren Leitfähigkeit.

---

1) E.Steurer und K.L. Wolf, l.c.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß bei den dielektrischen Verlusten die Teilchengröße den stärksten Einfluß ausübt, Hierfür scheint auch der erst bei größeren Konzentrationen einsetzende Anstieg der Verluste zu sprechen, trotzdem sich polare Übermoleküle schon bei wesentlich kleineren Konzentrationen bilden. Anscheinend müssen die Teilchen erst eine bestimmte Größe erreicht haben, ehe die Verluste mit Hilfe dieser Methode nachgewiesen werden können.

Die vorliegenden Messungen können naturgemäß nur erste Anhaltspunkte für eine molekulare Betrachtung liefern, da erst durch sie die günstigsten Bedingungen ausfindig gemacht werden müssen. Für eine genauere Untersuchung der dielektrischen Verluste auf molekularer Grundlage sind folgende Erweiterungen der Messungen vorzunehmen:

1) Erweiterung des Meßbereiches nach kleineren Konzentrationen mit Hilfe einer kalorimetrischen Methode, da die Meßgenauigkeit der indirekten Methode nicht ausreicht.
2) Erweiterung des Meßbereiches nach größeren Konzentrationen mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Methode unter Verwendung eines Flüssigkeitskondensators mit größerer Veränderlichkeit der Kapazität.
3) Zur Vermeidung von Leitfähigkeitsverlusten sind alle Messungen bei höherer Frequenz auszuführen, eine Wellenlänge von ca. 50 mtr. dürfte im allgemeinen genügen. Zur Kontrolle sind Messungen der Frequenzabhängigkeit durchzuführen.

Tabelle 1.
Aethanol - Benzol 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0500	-		-
0,0797	-		-
0,1063	$0,00_5$	86,61	0,4
0,1510	$0,01_6$	85,24	1,4
0,1733	$0,03_3$	84,55	2,8
0,1906	$0,06_1$	84,02	5,1
0,2503	$0,17_9$	82,17	14,7
0,2573	$0,19_5$	81,95	16,0
0,2785	$0,32_4$	80,40	26,0

Tabelle 2.
Aethanol - Hexal 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0701	-		-
0,1242	$0,00_5$	120,87	(0,6)
0,1644	$0,03_2$	118,03	3,78
0,1880	$0,06_7$	116,36	7,80
0,2216	$0,14_1$	133,98	16,07
0,2429	$0,21_3$	112,48	23,96

Tabelle 3.
Aethanol - Hexan 20°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0701	-		
0,1242	$0,01_2$	119,32	1,4
0,1359	$0,02_2$	118,50	2,6
0,1931	$0,09_3$	114,52	10,7
0,2152	$0,14_1$	112,98	15,9
0,2429	$0,24_2$	111,05	26,9

Tabelle 4.
Aethanol - Benzol 20°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0797	-		
0,1063	$0,00_8$	121,8	0,97
0,1433	$0,04_8$	119,6	5,74
0,1906	$0,11_2$	116,8	13,1
0,2503	$0,31_5$	113,4	35,72
0,2785	$0,53_8$	111,7	60,1

Tabelle 5.
n-Propanol - Hexan 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0925	-		
0,1086	-		
0,1603	$0,04_2$	87,89	3,7
0,1984	$0,09_1$	87,41	7,9
0,2238	$0,12_8$	87,09	11,1
0,2457	$0,16_8$	86,81	14,6
0,2937	$0,25_2$	86,21	21,7

Tabelle 6.
n-Propanol - Hexan 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0701	-		-
0,0963	-		-
0,1314	$0,03_8$	122,76	4,7
0,1642	$0,11_2$	121,05	13,6
0,1927	$0,18_1$	119,35	21,6
0,2109	$0,23_5$	118,60	27,9
0,2342	$0,31_2$	116,34	26,6

Tabelle 7.
i-Propanol - Benzol 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0931	-		-
0,1103	-		-
0,1537	$0,02_2$	87,70	1,9
0,1655	$0,03_5$	87,53	3,1
0,2005	$0,07_8$	87,03	6,8
0,2421	$0,16_9$	86,43	14,4
0,2738	$0,24_1$	85,97	20,7

Tabelle 8.
i-Propanol - Hexan 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0796	-		-
0,1337	-		-
0,7754	$0,00_5$	120,15	0,6
0,2174	$0,04_1$	117,88	4,8
0,2451	$0,11_2$	116,38	13,0
0,2884	$0,31_6$	114,03	36,0

Tabelle 9.
n-Butanol - Benzol 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0477	-		-
0,1102	-		-
0,1593	$0,03_8$	90,31	3,4
0,1938	$0,09_1$	90,39	8,2
0,2190	$0,13_5$	90,46	12,2
0,2546	$0,21_3$	90,54	19,3
0,2896	$0,28_7$	90,63	26,0

Tabelle 10.
n - Butanol - Hexan 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$n_{12} \cdot V_{m12}$
0,0617	-		-
0,1083	-		-
0,1618	$0,03_2$	123,61	3,96
0,1886	$0,06_8$	122,62	8,3
0,2189	$0,11_3$	121,49	13,7
0,2502	$0,20_8$	120,32	25,0
0,2693	$0,29_6$	119,61	35,4

Tabelle 11.
Methanol - Benzol 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0853	-		-
0,1550	$0,02_5$	82,32	2,5
0,1759	$0,03_6$	81,30	2,9
0,2162	$0,06_5$	79,33	5,2
0,2421	$0,09_1$	78,06	7,1
0,2671	$0,13_0$	77,13	10,0
0,3235	$0,24_9$	74,08	18,4

Tabelle 12.
t - Butanol - Benzol 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0851	-		-
0,1063	-		-
0,1473	-		-
0,2138	$0,01_2$	91,12	1,1
0,2730	$0,03_4$	91,46	3,1
0,3034	$0,04_6$	91,63	4,2

Tabelle 13.
Aceton - Benzol 30°

c_1	R_{12}	V_{m12}	$R_{12} \cdot V_{m12}$
0,0984	-		
0,1415	$0,01_2$	87,72	1,1
0,1778	$0,09_8$	87,16	8,5
0,1973	$0,16_8$	86,86	14,6

Tabelle 14.
Molvolumina 20°

Aethanol	Benzol	Hexan
58,36	88,82	127,96

Tabelle 15.
Molvolumina 30°

Methanol	Aethanol	n-Propanol	i-Propanol	n-Butanol
40,97	58,99	77,30	75,53	92,40

t-Butanol	Aceton	Benzol	Hexan
95,58	74,45	89,91	129,64

Tabelle 16.
Anilin-Benzol 30°

c_1	ϱ_1	ε_{12}	P_1
0,0709	0,8804	2,540	81,52
0,0989	0,8830	2,581	72,00
0,1484	0,8912	2,711	67,86

Tabelle 17.
Phenol-Benzol 30°

c_1	S_1	ε_{12}	P_1
0,0521	0,8786	2,456	79,3
0,0827	0,8851	2,601	82,3
0,1149	0,8916	2,733	82,9

Tabelle 18.
Anilin u. Phenol in Benzol 30°

c_{1A}	c_{1P}	c_2	S_M	ε_M
0,0866	0,0777	0,8357	0,8989	3,016

$P_{sgem.}$	P_s theor.	$P'_{sgem.}$	P'_s theor.	A (%)
36,06	35,14	9,19	8,27	11

Molekulargewichtsbestimmungen.

Tabelle 19.
n - Propanol - Benzol

c	Δ T	M	f
0,0164	0,878	74,0	1,23
0,0271	1,201	88,3	1,46
0,0417	1,560	104,3	1,74
0,0659	2.096	131,2	2,18

$M_{Propanol}$ 60.09 M_{Benzol} 78,11 ΔT_o 5,07°

Tabelle 20
n-Propanol - Cyclohexan

c	Δ T	M	f
0,0123	1,153	155,8	2,59
0,0173	1,414	179,7	2,99
0,0299	2,066	214,9	3,58
0,0503	2,980	256,2	4,26

$M_{Cyclohexan}$ 84,16 ΔT_o 20,2°

K u r v e n .

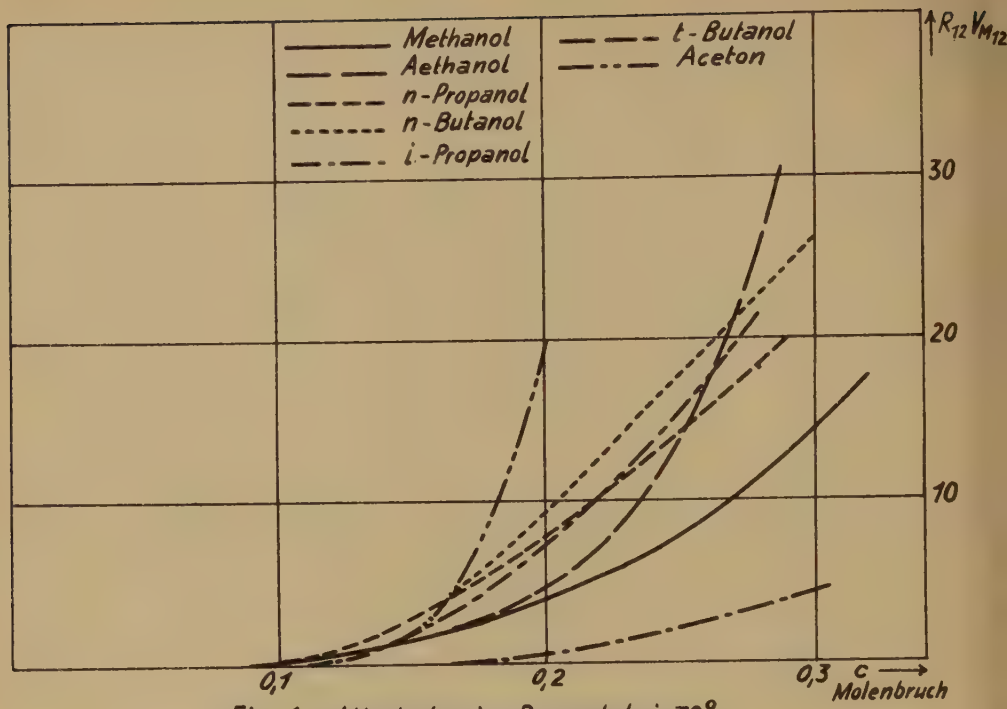


Fig. 1. Alkohole in Benzol bei 30°

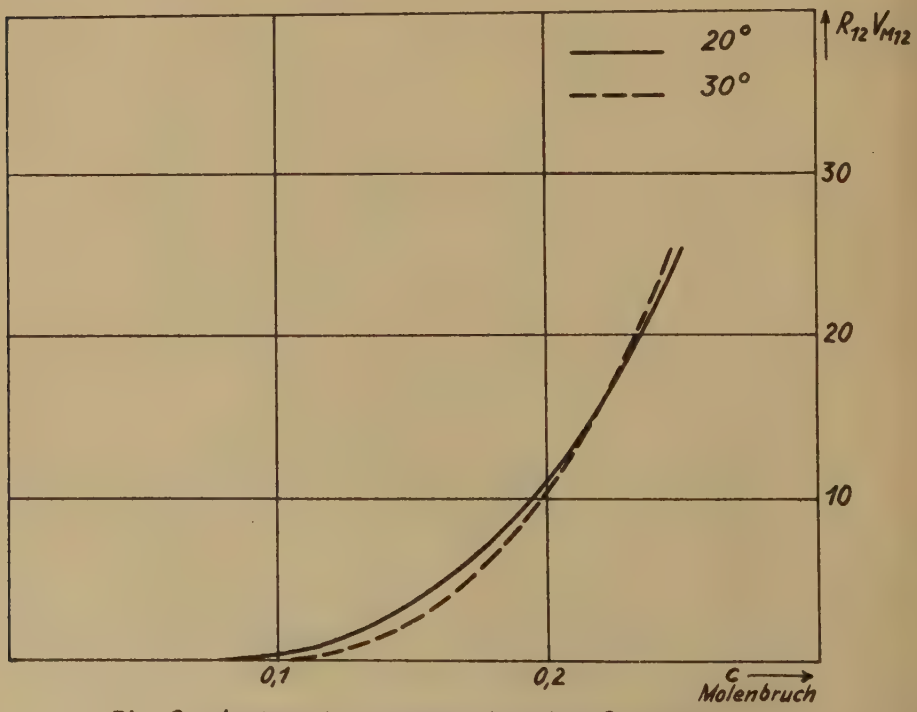


Fig. 2. Aethanol in Benzol bei 20° und 30°

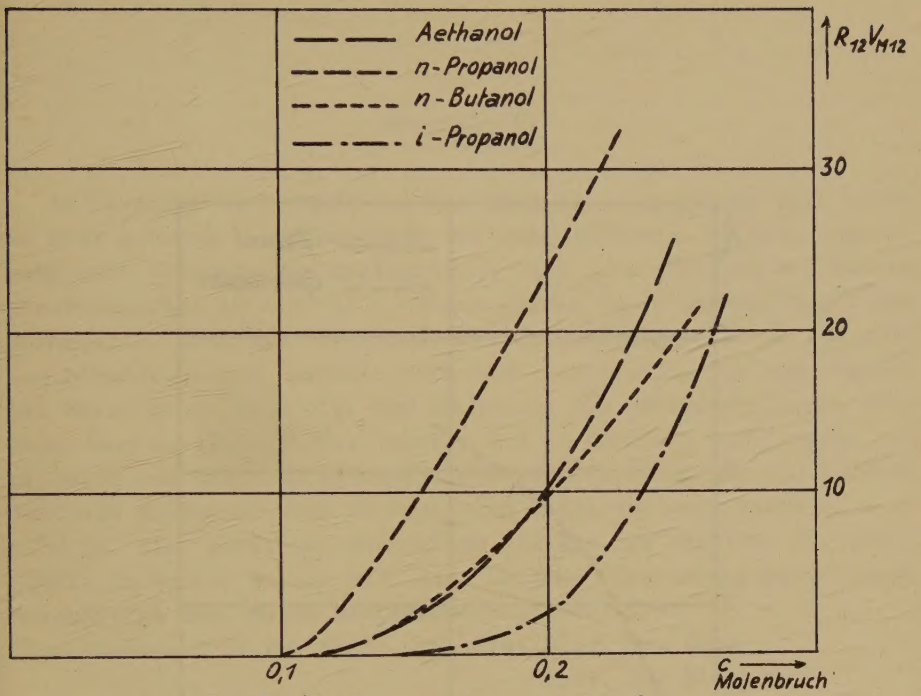


Fig. 3 Alkohole in Hexan bei 30°

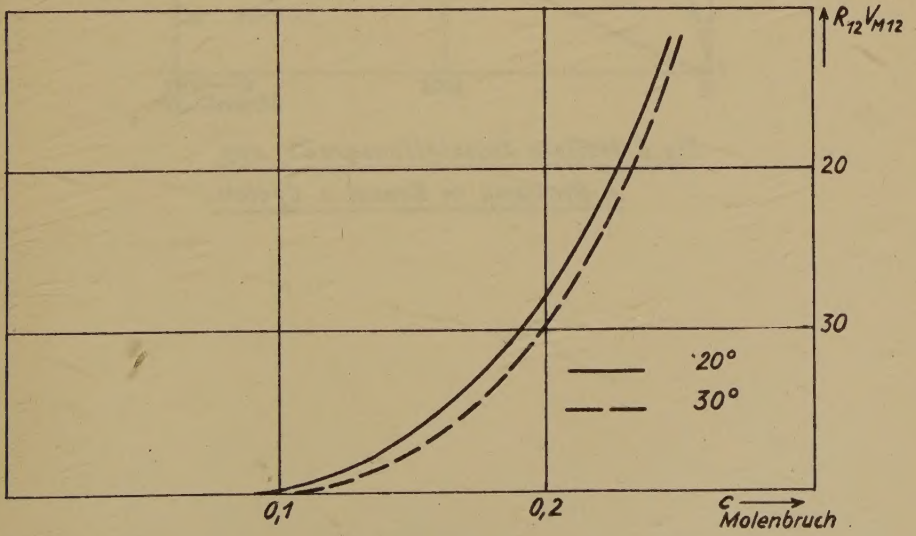


Fig. 4 Aethanol in Hexan bei 20° und 30°

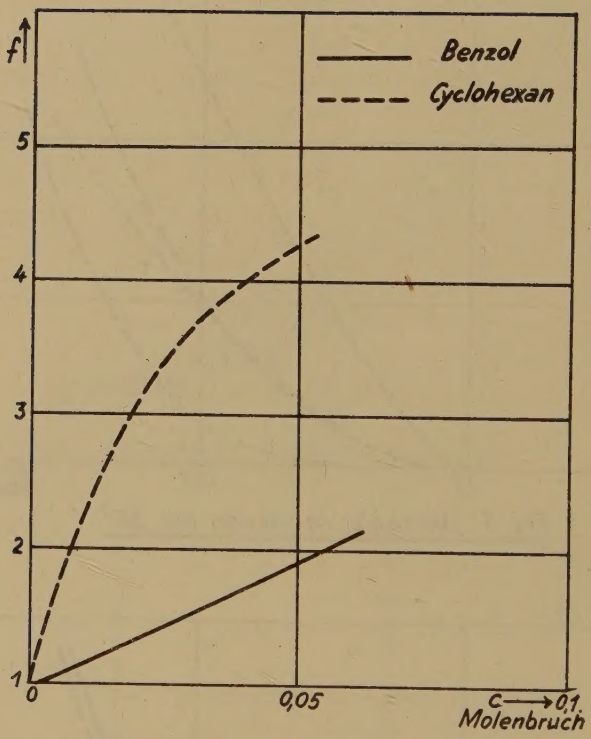


Fig.5 Mittlere Assoziationsgrade von n-Propanol in Benzol u. Cycloh.

Lebenslauf.

Am 22.April 1913 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Emil Nordt zu Kiel geboren. Ich besuchte die Oberrealschule in Kiel und begann nach Ablegung der Reifeprüfung mit dem Studium der Naturwissenschaften im S.S.1931. Meine Fächer waren Chemie, Physik und Mathematik. Nach dem 1.Verbandsexamen und einem weiteren Semester organischer Chemie widmete ich mich dem Studium der phys.Chemie bei Herrn Prof. Dr. Wolf. Das Praktikum für Fortgeschrittene leitete dann zur Doktorarbeit über, die in Würzburg fortgesetzt und in Halle zum Abschluß gebracht wurde.Gleichzeitig war ich längere Zeit als Hilfsassistent im Praktikum tätig und verwaltete im W.S. 1937/38 die geteilte planmäßige Stelle im Institut für phys. Chemie in Halle, wo ich mit der Leitung des Anfängerpraktikums beschäftigt war. Meine akademischen Lehrer waren

Phys.Chemie: Prof.Dr. Wolf Chemie: Prof. Dr. Mumm
Prof. Dr. Diels

Physik: Prof. Dr. Zahn
Prof. Dr. Rausch v. Traubenberg

Mathematik: Prof. Dr. Kaluzza
Dr. Feller